

## PbTe 結晶における $Mn^{2+}$ イオンの V-Band ESR

長谷川 重 弘\*・高 橋 弘\*・立 川 敏 明\*\*  
井 上 正\*・八 木 寿 郎\*

### V-Band ESR on $Mn^{2+}$ Ions in PbTe Crystals

Shigehiro HASEGAWA, Hiroshi TAKAHASHI, Toshiaki TATSUKAWA,  
Masasi INOUE, Hisao YAGI

(Received Apr. 15, 1976)

ESR measurements of  $Mn^{2+}$  ions in PbTe crystals have been performed by the V-band ESR spectrometer over the temperature range 2–300 K. The manganese concentrations of the samples were between 0.06 and 2.96 atomic percent. The linewidths  $\Delta H$  which were studied as a function of temperature and manganese concentration, were mainly explained in terms of the Korringa relaxation and the spin-spin interaction. The linewidths of the higher concentration samples were mainly controlled by the spin-spin relaxation.

#### 1. 序

最近バンドギャップが 0.1 eV 程度で、普通の半導体よりも多くのキャリアの存在する微小ギャップ半導体が注目されており、またこれらの母体における磁性不純物について関心が寄せられている。<sup>1)</sup> われわれの研究室でもそれに属する SnTe 結晶ならびに PbTe 結晶における磁性イオン Mn の振舞を電気的測定や ESR 測定から調べている。前報では温度範囲 120 K から 480 K にわたって X-Band ESR で解析を行ってきた。<sup>2)</sup> しかし、われわれに興味ある局在電子スピンと伝導キャリアスピンとの s-d 相互作用が線幅  $\Delta H$  や  $g$  値にどのような効果を及ぼすかを知るためには常温から液体ヘリウム温度領域まで系統的に測定する必要がある。そこで今回、約 2 K まで温度可変のできる V-Band ESR 装置を用い、主として PbTe:Mn 結晶について実験を行った。

すでに Toth<sup>3)</sup> は PbTe: Mn (<0.3 wt. %) の ESR を観測し、希薄合金の場合と異なり、いわゆる bottleneck 効果は存在せず、単に Korringa 緩和機構のあることを報告している。

われわれは以下の点に注目して実験を行った。

(i) Mn 量が少ない (0.06 at. %) 試料では 6 本の超微細構造 (HFS) 線が観測されたが、Mn 量が多い場合 (0.6 at. %) 1 本の吸収線の中にわずかに HFS 線が観測でき、Mn 量が 1.20 at. % 以上の試料では完全に 1 本の吸収線になった。今回は主に 0.6 at. % 以上の試料に対して線幅  $\Delta H$  の温度依存性、Mn 濃度依存性及び伝導キャリアによる  $\Delta H$  の効果に着目した。

(ii) さらに  $g$  値の温度及び Mn 濃度依存性にも着目した。なお、今回用いた PbTe 結晶は  $n$  型伝導を示し、キャリア数が  $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の程度である。ただし Zn 蒸気中で熱処理したものでは  $p$  型を示すものもあった。

\*応用物理学科 \*\*超低温物性実験施設

## 2. 実験装置

用いた V-Band ESR 装置のブロックダイアグラムを図1に示す。この装置はホモダイン検波方式であり、プリアンプに取りつけたクリスタル電流の電流計によりバックリング量を加減した。また、クリスタル検波器からロックインアンプの間にはプリアンプ及び狭帯域アンプを設け、外部からの雑音防止のためクリスタルからロックインアンプまでの結合用同軸線はできるだけ短くした。このプリアンプ及び狭帯域アンプで約200倍の増幅ができる。AFC信号は従来標準キャビティから取り出していたが、標準キャビティでは温

度変化に敏感で、試料キャビティの共振周波数とずれてくる欠点があるので、今回は試料キャビティから AFC 信号を取った。試料キャビティからの異常反射を除去するため、EHチューナーをサーキュレーターとキャビティの間に取りつけた。

図2には低温用クライオスタットのを示す。クライオスタット部の導波管と立体回路系との結合は確実にヨークフランジ結合を行い、マイクロ波のもれを防いだ。また、真空ポンプなどの機械的振動を立体回路系やクライストロンに与えないため、それらの支持台をスポンジの上においた。4.2 K 以下の温度は液体ヘリ

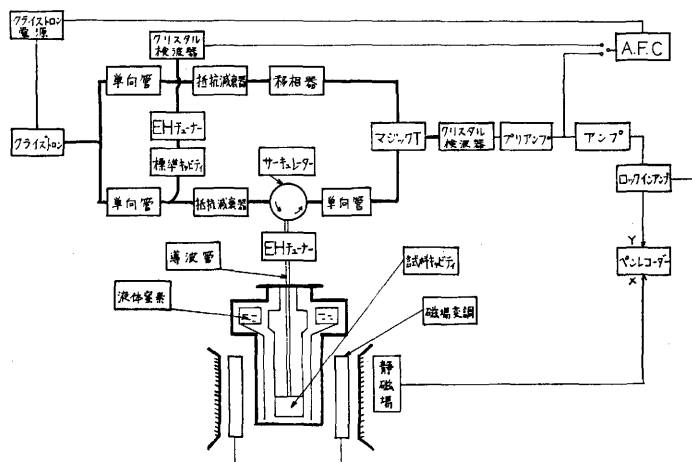


図1 V-band ESR 装置のブロック図

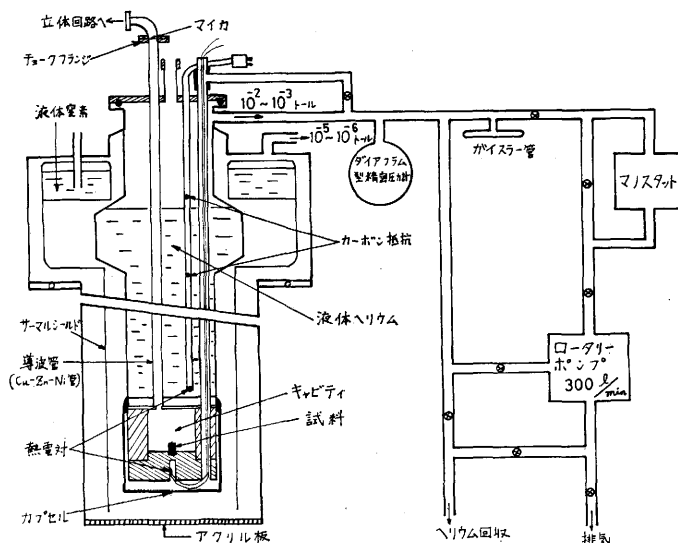


図2 低温実験用クライオスタット

ウムを排気減圧し、その温度はマノスタットを用いて制御した。試料キャビティは従来可変型熱伝導キャビティを使っていたが、<sup>4)</sup>  $Q$  値が良くない(約2000)のと機械的に不安定なこともあるので、現在は固定型熱伝導キャビティを使用している。このキャビティの

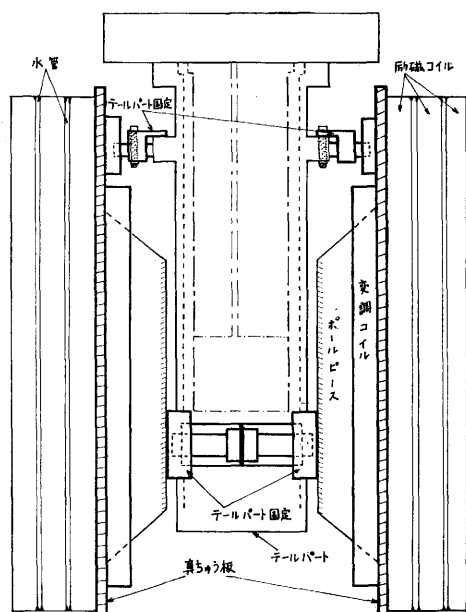


図3 テール部分の固定

4.2 Kにおける無負荷時の  $Q$  値は約 10,000 である。したがって AFC 信号を取り出すことができる。

この熱伝導型キャビティの温度測定のため、図2のようにキャビティの試料近くに金・コバルト・クロメル熱電対を取りつけた。なお、試料はマイクロ波磁場が強い位置になるよう底板の中心においた。さらに熱伝導をよくするためキャビティをカプセルで包み、ウッド合金でハンダ付けをした。これにより試料キャビティが寒剤と同じ温度を保つことが確認された。

また、この装置では低周波(20 Hz, 80 Hz)の変調磁場を使用しているため銅製のクライオスタットが渦電流により振動し、S/N を悪くするので、テール部分を図3のように固定した。上部の固定リングは黄銅で作り、下部は銅で作った。

### 3. 実験

用いた PbTe 結晶はブリッジマン法によって育成された。電気的測定の結果、“as-grown” 結晶では  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の程度のキャリア数で  $n$  型を示し、Zn 中で熱処理したものでは  $n$  型あるいは  $p$  型を示し、キャリア数は  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の程度である。また、ESR 測定には表皮効果のためすべて粉末にして測定した。測定に用いた試料(一部比較のため SnTe 結晶も含む)の熱処理条件、Mn 量、キャリア数などを表1にまとめてある。ESR 信号波形から正しい線幅  $4H$  お

表1 用いた PbTe 結晶(PTと略記)および SnTe 結晶(ST)の諸パラメータ; 記号( ) は as-grown 結晶, (□) は Pb (Pと示す) あるいは Zn (Zと示す) 蒸気中, 500°C, 2日間熱処理したもの。

試料 記号	試料番号	熱処理	Mn濃度 (at.%)	キャリア数 ( $\text{cm}^{-3}$ )			キャリアの区別
				温度 300 K	温度 77 K	温度 4.2 K	
	MK-2-PT・C(□)	P	0.06	$5.3 \times 10^{18}$	／	／	$n$
▲	MK-3-PT・C(□)	P	0.60	$5.3 \times 10^{18}$	／	／	$n$
□	MKI-4-PT・A( )		1.20	$9.4 \times 10^{18}$	$9.9 \times 10^{18}$	$9.1 \times 10^{18}$	$n$
■	MKI-4-PT・C(□)	Z	1.20	$1.2 \times 10^{19}$	$1.4 \times 10^{19}$	$4.8 \times 10^{19}$	$p$
○	MKI-5-PT・A( )		2.96	$5.3 \times 10^{18}$	$4.8 \times 10^{18}$	$4.2 \times 10^{18}$	$n$
●	MKI-5-PT・B(□)	Z	2.96	$1.6 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.9 \times 10^{19}$	$n$
△	MKI-6-PT・A( )		2.09	$1.8 \times 10^{18}$	$1.9 \times 10^{18}$	$2.3 \times 10^{18}$	$n$
▲	MKI-6-PT・B(□)	Z	2.09	$2.1 \times 10^{19}$	$2.4 \times 10^{19}$	$3.1 \times 10^{19}$	$p$
■	MU-8-ST・C(□)	Z	0.88	$2.0 \times 10^{20}$	／	／	$p$

よび  $g$  値を求めるには、マイクロ波の表皮効果に基づく分散及び吸収部分の混入を考慮に入れた中村らの波形解析法<sup>5)</sup>を用いた。

#### 4. 実験結果

まず、PbTe 中の Mn 濃度が低い場合は 6 本の HFS 線が観測され、一例として図 4 に 4.2 K における試料 MK-2-PT-C(□) (0.06 at. %Mn) に対する ESR 波形を示す。この波形は完全な吸収曲線となっ

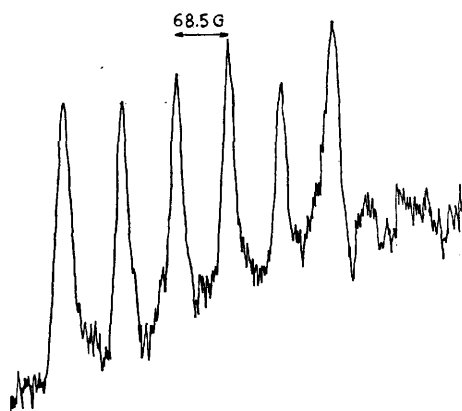


図 4 4.2 K における PbTe:Mn<sup>2+</sup> (0.06 at. %) の ESR 信号

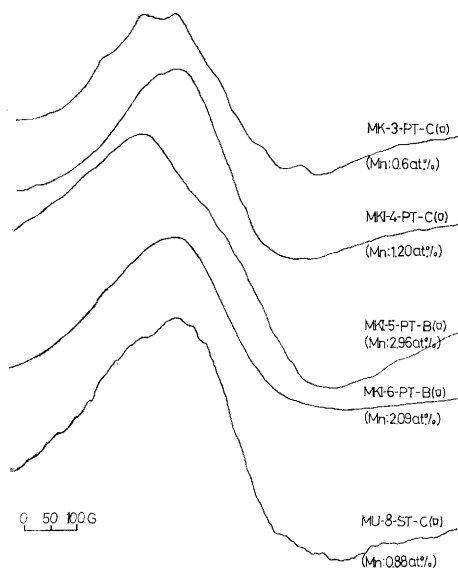


図 5 4.2 K における PbTe および SnTe 結晶中 Mn<sup>2+</sup> (≥ 0.6 at. %) の ESR 信号。試料はすべて熱処理されている。

ていないが、これは恐らく分散部分もかなり混入しているものと思われる。なお、77 K でも同様な波形が得られた。これより得た HFS 定数  $A$  は 77 K, 4.2 K において 68.5 G となり、X-Band ESR<sup>2,6)</sup> から得た 65 G とは若干異なっている。この差異は興味あることで、今後検討する余地がある（一つの可能性としては、スピンハミルトニアンにおける高次の項からの寄与が考えられる）。

次に、図 5 に Mn 濃度が 0.6 at. % 以上の熱処理試料の 4.2 K における ESR 信号を示す。Mn 濃度 0.6 at. % の試料では 1 本の吸収線の中にわずかに HFS 線が観測されたが、1.20 at. % 以上の試料では完全に 1 本の吸収線になった。また、PbTe 結晶よりもキャリア数の多いために比較的 ESR 信号が出にくい SnTe (Mn: 0.88 at. %) 結晶の ESR 信号も 77 K と 4.2 K で観測できた。なお、PbTe の場合には “as-grown” 結晶でも ESR 信号が観測でき、Mn 濃度が 1.0 at. % 以上では一本の吸収線となる。

そこで明確な HFS 線が消えた Mn 濃度が 0.6 at. % 以上の PbTe の ESR 信号波形から線幅  $\Delta H$  や  $g$  値を求め、それらの温度、キャリア数及び Mn 濃度依存性に着目した。図 6 に表 1 に示した試料に対する線幅  $\Delta H$  の 2 K から 300 K にわたる温度依存性を示す。Mn: 0.6 at. % 試料では 300 K から 77 K において温度の低下と共に急激に線幅が減少し、それより低温ではほとんど一定である。Mn: 1.20 at. % の試料では温度の低下と共にゆるやかに 77 K まで減少し、同じく 77 K 以下はほとんど変化がない。さらに Mn 濃度が増加し、2.09 at. % の試料では全温度範囲において  $\Delta H$  はほとんど温度に依存しない。さらに、Mn: 2.96 at. % の試料では、300 K から 77 K までは  $\Delta H$  はほぼ一定で、それ以下では逆に線幅が温度の低下と共に増加する。

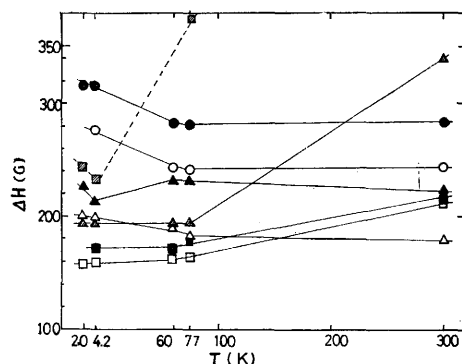


図 6 Mn 濃度が 0.6 at. % 以上の試料に対する線幅  $\Delta H$  の温度依存性（記号は表 1 参照）。

一方, SnTe 結晶(Mn:0.88 at. %) においては300 K では信号が観測されなかった。しかし, 77 K から 4.2 K の範囲では信号は観測でき, 線幅が温度の低下と共に急激に減少した。

線幅に及ぼす伝導キャリアの影響を見るため, 同じ Mn 量をもつ “as-grown” 結晶と熱処理したものの  $\Delta H$  を比較してみた。図7は, PbTe 中の Mn 濃度をパラメータとして, 4.2 K における  $\Delta H$  のキャリア数依存性を示したものである。ただし, 一部熱処理することによって *n* 型から *p* 型になった試料も含まれている。図からわかるように,  $\Delta H$  はキャリア数が増加すると少し大きくなる。このような傾向は 77 K 及び 300 K でもみられた。

次に, 線幅  $\Delta H$  (300 K) の Mn 濃度依存性を図8に示す。Mn 量が 0.6 at. % から増加すると線幅が減少し, 1.20 at. % から 2.09 at. % では線幅はほとんど変化せず, さらに高い濃度になると線幅が広がる。このような  $\Delta H$  の Mn 濃度依存性は 77 K や 4.2 K でもみられる。

次に, PbTe : Mn の *g* 値の温度依存性に着目し

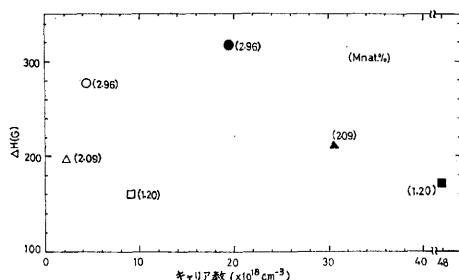


図7 4.2 K における PbTe の線幅  $\Delta H$  とキャリア数の関係

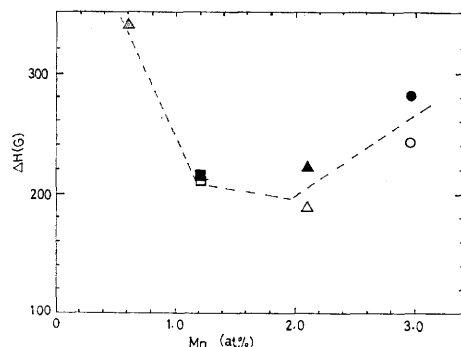


図8 300 K における PbTe の  $\Delta H$  と Mn 濃度の関係

た。その結果を図9に示す。図のたて軸のスケールが大きくとってあるが, 実験誤差を考えると *g* 値はほぼ 2 であり, ほとんど温度変化しないといえる。さらに *g* 値の Mn 濃度依存性に着目したが, 3 at. % まではほとんど濃度によらないことがわかった。これは X-Band のデータと一致する。<sup>2)</sup>

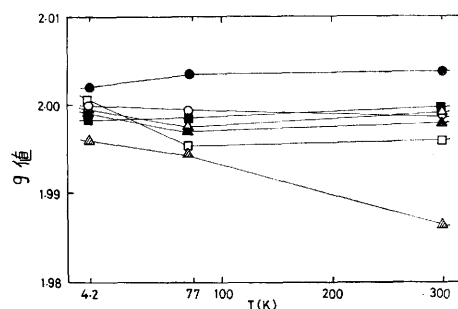


図9 PbTe:Mn<sup>2+</sup> の *g* 値の温度依存性

## 5. 考察およびまとめ

微小ギャップ半導体のうちで主に PbTe 結晶中の磁性不純物 Mn の V-Band ESR 測定してきた。そこで今まで得られた結果を要約すると, 次のようになる。

① Mn 濃度が 0.06 at. % の料試では 6 本の HFS 線が観測され, その定数 *A* は 4.2 K と 77 K において 68.5 G となり, X-Band から求めた *A* 値<sup>2)</sup> 65 G とは若干異なっている。この差異は今後検討する必要がある。

② Mn: 0.6 at. % 以上の試料に対して一本の幅広い吸収線が得られたが, その線幅  $\Delta H$  の温度, キャリア数, 及び Mn 濃度依存性に着目した。以下これらについて考察する。

### (i) 線幅 $\Delta H$ の温度依存性:

Mn 濃度が 0.6 at. % の試料では, 300 K から 77 K の温度範囲では温度の低下と共に線幅が減少した。これはよく知られた Korringa 型緩和機構で説明できる。Mn: 2.09 at. % の試料では  $\Delta H$  は温度変化せず, これは温度に依存しない Mn イオン間のスピンスピン相互作用の効果が支配的と思われる。さらに Mn: 2.96 at. % の試料では, 300 K から 77 K までは  $\Delta H$  は温度によって変化しないが, 77 K 以下では温度の低下と共に線幅が増加した。このような高濃度では, Mn は母体結晶に様に固溶せず, 何らかの磁性物質が形成している可能性もある。したがって, 注目する電子スピン

はまわりから局所的な磁場を受けている(強磁性的, あるいは反強磁性的なもの)。

(ii) 線幅  $\Delta H$  のキャリア数依存性:

Mn 濃度が同じでキャリア数が異なる場合, キャリア数が多いほど線幅が増加した。これはキャリア数が多い時, キャリアを介した Mn 間のスピンスピン相互作用が強く, スピンスピン緩和時間が短くなり, したがって線幅が増加するという Korringa 機構で説明できる。Toth<sup>3)</sup> はフェルミレベルにおける状態密度を適当にとり, キャリアとスピン間の交換相互作用の大きさ  $J$  を見積もったが, われわれのデータについても検討したい。

(iii) 線幅  $\Delta H$  の Mn 濃度依存性:

前報で述べたように,<sup>2)</sup> 比較的 Mn 濃度が少ない場合は Mn イオン間の交換力による尖鋭化(exchange narrowing)が考えられ。一方, 高濃度側の広がりには双極子-双極子相互作用によるものと理解でき, これは SnTe の場合とよく一致している。

③  $g$  値の Mn 濃度及び温度依存性に着目したが,  $g$  値はほとんどこれらに依存せず, ほぼ 2 であることがわかった。希薄合金のように, 伝導キャリアのスピン系と局在スピン系の  $g$  値がほぼ等しいときには, 縦磁化が結合して bottleneck 効果を生じ,  $g$  値の温度依存性が見られる。しかし, SnTe や PbTe では伝導キャリアのスピン系の  $g$  値は 10~50 くらいであり,<sup>3)</sup> 局在スピン系との結合はなく, 単に Korringa

型緩和が働くだけである。したがって,  $g$  値の温度依存性がないことになる。

また, 4.2 K 以下の ESR 測定を行い, s-d 交換相互作用による Mn イオンの磁氣的配列温度近辺の  $\Delta H$  の振舞いに注目したが, 実験ではほとんど変化がなかった。

今後さらに, 良質の単結晶についてこれらの問題を明らかにしていきたい。

## 謝 辞

本研究に用いた試料は主に石井清明君によって育成され, 電氣的測定を行ってもらった。また, ESR 実験については舟橋徳彦, 浜本隆の両君に協力してもらった。ここに感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 井上・八木: 日本物理学会誌 **31** (1976) 357.
- 2) M. Inoue, H. Yagi, T. Muratani and T. Tatsukawa: J. Phys. Soc. Japan **40** (1976) 458.
- 3) G. Toth, J. Y. Leloup and H. Rodot: Phys. Rev **B1** (1970) 4573.
- 4) 上田・立川・井上・八木: 福井大工研報 **21** (1973) 47.
- 5) 中村・木下: 電気試験所集報 **30** (1966) 908.
- 6) J. H. Pifer: Phys. Rev **157** (1967) 272.